

Composition usable as refrigerant

Patent number: EP1184438
Publication date: 2002-03-06
Inventor: CARON LAURENT (FR); GUILPAIN GERARD (FR)
Applicant: ATOFINA (FR)
Classification:
- international: C09K5/04
- european: C09K5/04B4B; C10M171/00R
Application number: EP20010402112 20010806
Priority number(s): FR20000011229 20000904

Also published as:

US6511610 (B2)
US2002050583 (A1)
JP2002105441 (A)
FR2813610 (A1)
CA2356678 (A1)

more >>

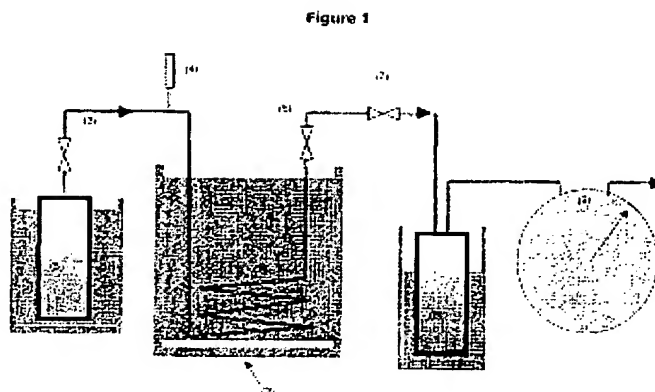
Cited documents:

EP0638623
WO9426835
US5516446

[Report a data error here](#)

Abstract of EP1184438

Compositions comprising 55 - 94% of pentafluoroethane(R-125), 2.5 - 35% of 1,1,1,2-tetrafluoroethane(R-134a) and 3.5 - 25% of dimethylether(DME). An Independent claim is also included for the heat transfer systems containing the compositions.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 184 438 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

06.03.2002 Bulletin 2002/10

(51) Int Cl.⁷: **C09K 5/04**

(21) Numéro de dépôt: 01402112.5

(22) Date de dépôt: 06.08.2001

(84) Etats contractants désignés:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU

MC NL PT SE TR

Etats d'extension désignés:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: 04.09.2000 FR 0011229

(71) Demandeur: **Atofina**

92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:

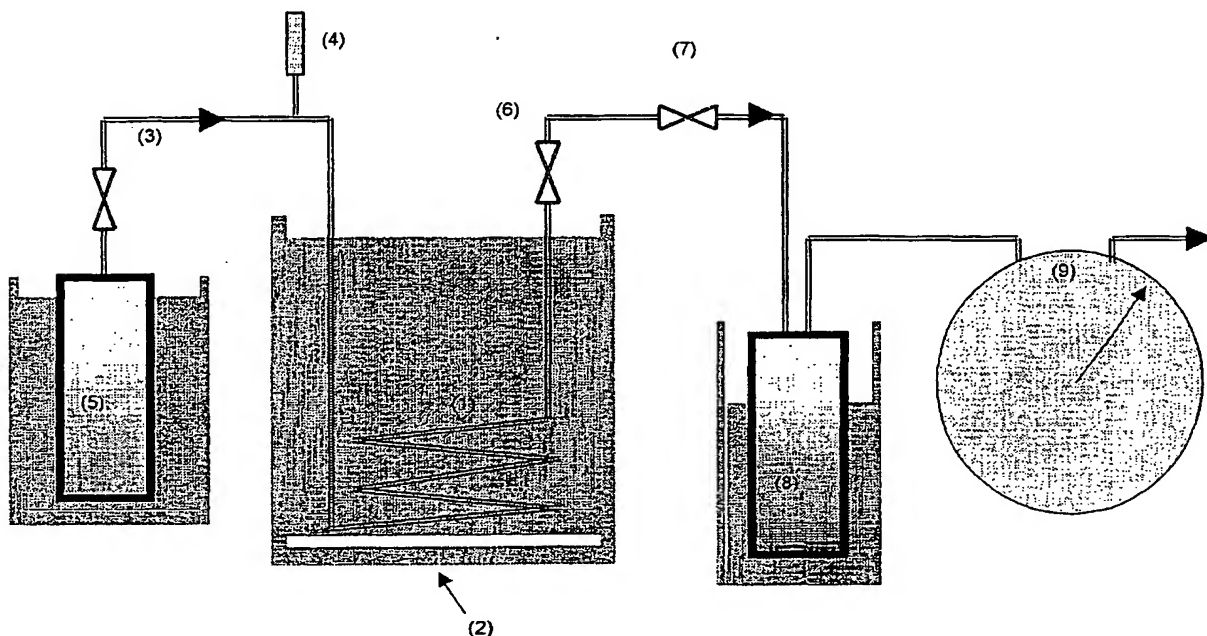
- Caron, Laurent
92400 Courbevoie (FR)
- Guilpain, Gérard
92500 Rueil-Malmaison (FR)

(54) **Composition utilisable comme fluide frigorigère**

(57) Composition consistant essentiellement de 55 à 94 % de R-125, de 2,5 à 35 % de R-134a et de 3,5 à 25 % en poids de DME, et son utilisation comme fluide

frigorifique dans un système de transfert de chaleur adapté au R-22 et comprenant comme lubrifiant une huile minérale ou une huile alkylbenzène.

Figure 1



EP 1 184 438 A1

Description

[0001] La présente invention a pour objet une composition comprenant du pentafluoroéthane, du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et du diméthyléther, son utilisation en réfrigération et/ou conditionnement d'air, ainsi qu'un système de transfert de chaleur la contenant.

[0002] Les systèmes de transfert de chaleur incluent notamment les réfrigérateurs, les pompes à chaleur et les systèmes d'air conditionné.

[0003] Dans de tels dispositifs, un fluide frigorigène de point d'ébullition convenable est évaporé à basse pression, en prenant de la chaleur dans un premier milieu (ou zone) environnant. La vapeur ainsi formée est alors comprimée au moyen d'un compresseur et passe ensuite dans un condenseur dans lequel elle est transformée à l'état liquide en donnant lieu à un dégagement de chaleur dans une deuxième zone environnante. Le liquide ainsi condensé circule ensuite dans un détendeur à la sortie duquel il se transforme en un mélange biphasique de liquide et de vapeur, lequel est enfin introduit dans l'évaporateur où le liquide est de nouveau évaporé à basse pression, ce qui complète le cycle.

[0004] L'énergie mécanique requise pour assurer la compression de la vapeur et la circulation du fluide est assurée par un moteur électrique ou à combustion interne. Comme dans tout dispositif mécanique, il est nécessaire que les parties en mouvement soient convenablement lubrifiées. Les lubrifiants utilisés font partie intégrante du système de transfert de chaleur et conditionnent à la fois ses performances et sa durée de vie par le maintien dans le temps d'une lubrification convenable.

[0005] En particulier, le fluide frigorigène qui est à chaque passage dans le compresseur en contact avec le lubrifiant présent sur ses parties mobiles, tend à en emporter une certaine quantité, laquelle accompagne le fluide frigorigène dans son cycle et se retrouve donc dans l'évaporateur. Or ce dernier est généralement porté à une basse température, à laquelle la viscosité du lubrifiant est particulièrement élevée, de telle sorte que ce dernier risque de s'accumuler dans l'évaporateur et n'a donc plus la possibilité de revenir vers le compresseur, ce retour étant qualifié dans le présent texte de "retour d'huile".

[0006] Ainsi, si le retour d'huile est insuffisant, la quantité de lubrifiant présente sur les parties mobiles du compresseur ne peut être maintenue constante dans le temps, ce qui porte donc atteinte au fonctionnement convenable du dit compresseur et à sa durée de vie.

[0007] Il est donc nécessaire d'utiliser un couple fluide frigorigène/huile qui soit parfaitement compatible, notamment en ce qui concerne le retour d'huile.

[0008] Le R-22 ou monochlorodifluorométhane est un réfrigérant de type HCFC (HydroChloroFluoroCarbure) largement utilisé dans des applications de transfert de chaleur incluant la climatisation fixe, la réfrigération commerciale et industrielle, ainsi que pour les pompes à chaleur. Il existe actuellement de nombreux systèmes de transfert de chaleur conçus pour le R-22 ; les lubrifiants mis en oeuvre, car adaptés au R-22 notamment en ce qui concerne le retour d'huile, sont soit des huiles minérales soit des huiles alkylbenzène.

[0009] Bien que le R-22 ait un potentiel de destruction d'ozone (ci-après ODP) très faible, son utilisation est cependant également l'objet de restriction, et de nouveaux produits à base d'HFC (HydroFluoroCarbures) ont été développés, particulièrement avantageux pour la couche d'ozone stratosphérique, puisque les HFC présentent un ODP nul.

[0010] Parmi ces produits, le R-407C a notamment été développé pour remplacer le R-22 dans des applications de conditionnement d'air. Ce produit est un mélange associant les R-32, R-125, R-134a dans les proportions de 23/25/52 % en poids. Le R-32 est la dénomination usuelle dans le métier du difluorométhane, le R-125 est le pentafluoroéthane, et le R-134a désigne le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane. Le R-407C possède des propriétés thermodynamiques qui approchent étroitement celles du R-22. De ce fait, le R-407C peut être utilisé dans les anciens systèmes conçus pour fonctionner avec le R-22, permettant ainsi le remplacement d'un fluide HCFC par un fluide HFC plus sûr vis à vis de la couche d'ozone stratosphérique, dans le cadre d'une procédure de conversion de ces anciens systèmes. Les propriétés thermodynamiques concernées sont bien connues de l'homme de l'art et sont notamment la capacité frigorigène, l'efficacité énergétique (ou COP), la pression de condensation, la pression d'évaporation et l'intervalle de distillation (ou glide).

[0011] La capacité frigorigène représente la puissance frigorigène disponible grâce au fluide frigorigène, pour un compresseur donné. Pour remplacer le R-22, il est impératif de disposer d'un fluide dont la capacité frigorigène est élevée et proche de celle du R-22.

[0012] Le COP exprime le rapport de l'énergie de réfrigération délivrée à l'énergie appliquée au compresseur pour comprimer le fluide frigorigène à l'état de vapeur. Dans le cadre de la substitution du R-22, une valeur du COP du fluide inférieure à celle du R-22 est convenable si l'on accepte d'augmenter la consommation électrique de l'installation.

[0013] Enfin la pression de condensation et la pression d'évaporation indiquent la contrainte exercée par le fluide sur les parties mécaniques correspondantes du circuit frigorigène. Un fluide capable de remplacer le R-22 dans un système frigorigène conçu pour ce dernier ne doit pas présenter de pression de condensation et d'évaporation significativement supérieures à celles du R-22.

[0014] Sauf exception (azéotrope), les mélanges de fluides ne bouillent pas à une température constante pour une

pression donnée, à la différence des corps purs. La différence de température entre le début et la fin de l'ébullition appelée encore glide, conditionne le fonctionnement des échangeurs. Dans le cadre de la substitution du R-22, une valeur du glide faible et voisine de celle du R-407C est souhaitable.

[0015] Ces nouveaux produits à base d' HFC, et notamment le R-407C, ne sont cependant pas compatibles avec les huiles minérales ou alkylbenzène utilisées pour les systèmes fonctionnant avec le R-22 en ce qui concerne la lubrification des organes mécaniques, notamment en raison d' un retour d'huile insuffisant. Ils nécessitent ainsi l'utilisation de nouvelles huiles, de type PolyOIEster (POE) ou PolyalkylèneGlycol (PAG).

[0016] Le remplacement, dans les nombreux systèmes de transfert de chaleur existants qui ont été conçus pour fonctionner avec du R-22, de ce dernier fluide par un fluide présentant des performances thermodynamiques proches et un potentiel de destruction de l'ozone égale à 0, nécessite donc, outre le remplacement du fluide frigorigène, le changement de l'huile de lubrification, voire des changements de certains composants du circuit frigorifique tels que les joints et tuyaux de connexion. Une telle procédure de conversion est quasiment impossible avec certains matériels de compression largement répandus, tel le compresseur hermétique. Elle est dans tous les cas longue, pénible et coûteuse, d'autant plus que pour éliminer la totalité de l'ancienne huile, plusieurs rinçages avec la nouvelle huile sont nécessaires.

[0017] La demande de brevet européen EP 638623 mentionne une composition quasi-azéotropique consistant de 5 à 20 % de R-125, de 75 à 90 % de R-134a et de 1 à 5 % de diméthyléther (ci-après DME). Cette composition est mentionnée comme étant utilisable en tant que substituant du R-502 qui est un mélange de 48,8 % de R-22 (CHClF₂) et de 51,2 % de R-115 (CClF₂CF₃). Elle ne convient toutefois pas à la substitution du R-22, notamment dans le conditionnement d'air.

[0018] La présente invention a pour but de remédier à ces divers inconvénients.

[0019] Elle a pour objet en premier lieu une composition consistant essentiellement de 55 à 94 % de R-125, de 2,5 à 35 % de R-134a et de 3,5 à 25 % de DME. Une composition consistant essentiellement de 60 à 85 % de R-125, de 10 à 32 % de R-134a, et de 5 à 8 % de DME est préférée. Les pourcentages indiqués dans le présent texte se réfèrent, en l'absence d'autres indications, à des pourcentages en poids.

[0020] Cette composition peut se substituer au R-22 dans ses diverses applications, notamment pour le conditionnement d'air. Elle présente de plus avantageusement des performances thermodynamiques qui lui permettent de se substituer sans inconvénient au R-22 dans une installation de transfert de chaleur conçue pour fonctionner avec ce fluide, en permettant notamment un retour d'huile bien supérieur à celui du R-407C lorsque l'huile utilisée est précisément une huile minérale ou une huile alkylbenzène. Il n'est donc pas nécessaire, dans la procédure de conversion d'un matériel existant fonctionnant avec du R-22, de vidanger l'huile, contrairement au cas où l'on remplace le R-22 par le R-407C.

[0021] Les compositions spécifiques suivantes sont particulièrement avantageuses :

- R-125 : 63,5%	R-134a : 31,5%	DME : 5%
- R-125 : 73,5%	R-134a : 21%	DME : 5,5%
- R-125 : 82%.	R-134a : 12%	DME : 6%.

[0022] La dernière de ces 3 compositions est encore plus préférée.

[0023] La composition selon l'invention est donc utilisable comme fluide frigorigène dans un système de transfert de chaleur adapté au R-22 et comprenant comme lubrifiant une huile minérale ou une huile alkylbenzène. La présente invention a également pour objet cette utilisation. Un système de transfert de chaleur adapté au R-22 comprend un circuit frigorifique dont les éléments mécaniques, notamment l'évaporateur et le condenseur, sont compatibles avec les contraintes résultant de la pression exercée par le R-22 au cours de son cycle frigorifique.

[0024] La composition objet de l'invention peut être préparée par des méthodes bien connues de l'homme du métier, telles que par la réalisation d'un mélange de chacun de ses composants à l'état liquide dans les proportions désirées.

[0025] Un autre avantage de la composition objet de l'invention est sa compatibilité chimique avec les polymères habituellement utilisés pour réaliser les joints ou tuyaux de connexion des circuits frigorifiques fonctionnant avec le R-22. Ces polymères sont, par exemple, l'EPDM (ter polymère éthylène-propylène), l'Hypalon® (polyéthylène chlorosulfone), le Néoprène® (polychloroprène), le Viton® (copolymère hexafluoropropylène/fluorure de vinylidène), le polyamide 6/6 (PA 6/6), le polyéthylène téréphtalate (PET), le polytétrafluoroéthylène (PTFE).

[0026] La présente invention a enfin pour objet un système de transfert de chaleur adapté au R-22 et comprenant comme fluide frigorigène la composition telle que définie précédemment.

[0027] Le lubrifiant mis en oeuvre dans un tel système est avantageusement une huile minérale ou une huile alkylbenzène.

[0028] Les systèmes de transfert de chaleur sont des systèmes frigorifiques, des systèmes de conditionnement d'air ou des pompes à chaleur. Les systèmes de conditionnement d'air sont plus particulièrement préférés.

[0029] Les exemples qui suivent sont présentés à titre purement illustratifs de la présente invention et ne sauraient être interprétés pour en réduire la portée.

Exemples 1-8:

[0030] Diverses compositions selon la présente invention ont été préparées et soumises aux tests suivants.

a) Retour d'huile :

[0031] Une charge de 5 g d'huile minérale est introduite dans un serpentin réfrigéré (1) placé dans un cryostat (2) à 0°C.

[0032] Ce serpentin est relié en amont, par l'intermédiaire d'une conduite munie d'une vanne d'arrêt (3) et d'un capteur de pression (4) à une bouteille (5) contenant la composition selon l'invention à tester, équipée d'un tube plongeur et placée dans un bain à 30°C.

[0033] Le serpentin est prolongé en aval par une conduite munie d'une vanne de régulation (6) et d'une vanne d'arrêt (7) qui arrive dans la partie inférieure d'une bouteille de récupération (8) placée dans un bain chauffant à 60 °C. Une conduite issue de la partie supérieure de la bouteille de récupération est munie d'un compteur à gaz (9).

[0034] Le circuit décrit sur la **figure 1** est représentatif d'un circuit frigorifique au voisinage de l'évaporateur, et le test de retour d'huile consiste à mesurer la fraction de la charge d'huile placée dans le serpentin qui est emportée par le fluide frigorigène.

[0035] On fait circuler pendant 30 minutes, par ouverture initiale de la vanne d'arrêt (7) puis de la vanne d'arrêt (3), un courant de la composition selon l'invention à tester, à raison d'un débit d'environ 1 m³/h à 0°C et sous 1 atmosphère, à travers le circuit décrit précédemment et notamment dans le serpentin contenant la charge d'huile.

[0036] A la fin de l'essai, la quantité d'huile récupérée dans la bouteille (8) est pesée.

[0037] Le taux de récupération ou "retour d'huile" (exprimé en pourcentage) est égal au poids de l'huile ainsi récupérée divisée par le poids de la charge d'huile placée initialement dans le serpentin.

b) Performances thermodynamiques :

[0038] Les performances de la composition selon l'invention ont été évaluées sur une boucle frigorifique dont les conditions de fonctionnement sont : une température d'évaporation de 0°C, une température à l'aspiration du compresseur de 15°C, une température de condensation de 40°C et un sous-refroidissement du liquide en sortie de condenseur de 5K.

[0039] Les teneurs en R-125, R-134a et DME des compositions préparées, ainsi que les résultats obtenus à ces 2 tests, sont rassemblés dans le Tableau 1 ci-après. A titre de référence, les résultats pour le R-22 et le R-407C sont également indiqués.

[0040] Il apparaît ainsi que les compositions illustrées ont une capacité frigorifique proche de celle du R-22, tout en ayant un COP qui reste du même ordre de grandeur que celui du R-407C. Elles conviennent par conséquent à une utilisation comme substitut du R-22, dans ses applications en conditionnement d'air et en réfrigération.

[0041] Elles offrent de plus un retour d'huile, et donc une compatibilité améliorée avec l'huile minérale utilisée pour le R-22 et présentent des pressions d'évaporation et de condensation inférieures à celles du R-22, ce qui confirme la possibilité de les utiliser pour une reconversion simplifiée d'installation.

Tableau 1

Exemples n°	1	2	3	4	5	6	7	8	R-22	R407C
Compositions (en masse %)										
DME	5	5,5	6	12,5	25	25	10	3,5		
R-134a	31,5	21	12	2,5	2,5	20	35	35		52
R-125	63,5	73,5	82	85	72,5	55	55	61,5		25
R-32										23
R-22									100	
Retour d'huile (en %)	32	30	39	52	87	88	49			23,6
Performances										
Capacité frigorifique (kJ/m³)	2840	2980	3110	3000	2630	2430	2610	2840	3400	3330
COP	5,60	5,54	5,49	5,59	5,76	5,80	5,70	5,58	5,70	5,60
Pcond (bar)	13,8	14,7	15,5	14,6	12,3	11,3	12,4	13,9	15,4	15,7
Pevap (bar)	4,1	4,4	4,7	4,4	3,6	3,3	3,6	4,1	5,0	4,7
Glide (K)	6,8	7,2	7,2	7,2	5,9	5,1	6,4	6,5	0	7,2

Exemple 9 : Compatibilité chimique avec les polymères habituellement utilisés avec le R-22 :

[0042] La longueur d'éprouvettes de dimensions fixées de ces polymères et leur résistance à la traction (éprouvettes de type H2 selon la norme NFT 46002 de l'Association Française de Normalisation ou AFNOR) sont mesurées avant et après un contact d'une semaine de ces dernières avec la composition de l'exemple n°3 dans une cellule autoclave en inox maintenue à 60°C. Le remplissage en fluide frigorigène de cette cellule est tel que les éprouvettes trempent en totalité dans le liquide.

[0043] Les résultats sont indiqués dans le Tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

Polymère	Variation de longueur (en %)		Variation de résistance à la traction (en %)	
	Exemple 3	R-22	Exemple 3	R-22
EPDM	0	-0,2	-4,5	0
Hypalon®	1,5	1,6	-4,8	-14,9
Néoprène®	-0,8	-1,5	7,2	-11,9
Viton®	3	2,9	-16	-25,9
PA 6/6	-0,5	0,3	24,2	-11,4
PET	-0,1	-0,5	-1,2	-47,5
PTFE	0,9	1,4	0,9	-13,4

Revendications

- Composition consistant essentiellement de 55 à 94 % de R-125, de 2,5 à 35 % de R-134a et de 3,5 à 25 % de DME.

2. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'elle** consiste essentiellement de 60 à 85 % de R-125, de 10 à 32 % de R-134a, et de 5 à 8 % de DME

3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisée en ce qu'elle** est choisie dans la liste suivante :

- R-125 : 63,5%	R-134a : 31,5%	DME : 5%
- R-125 : 73,5%	R-134a : 21%	DME : 5,5%
- R-125 : 82%.	R-134a : 12%	DME : 6%.

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce qu'elle** consiste de 82% de R-125, 12% de R-134a, 6% de DME.

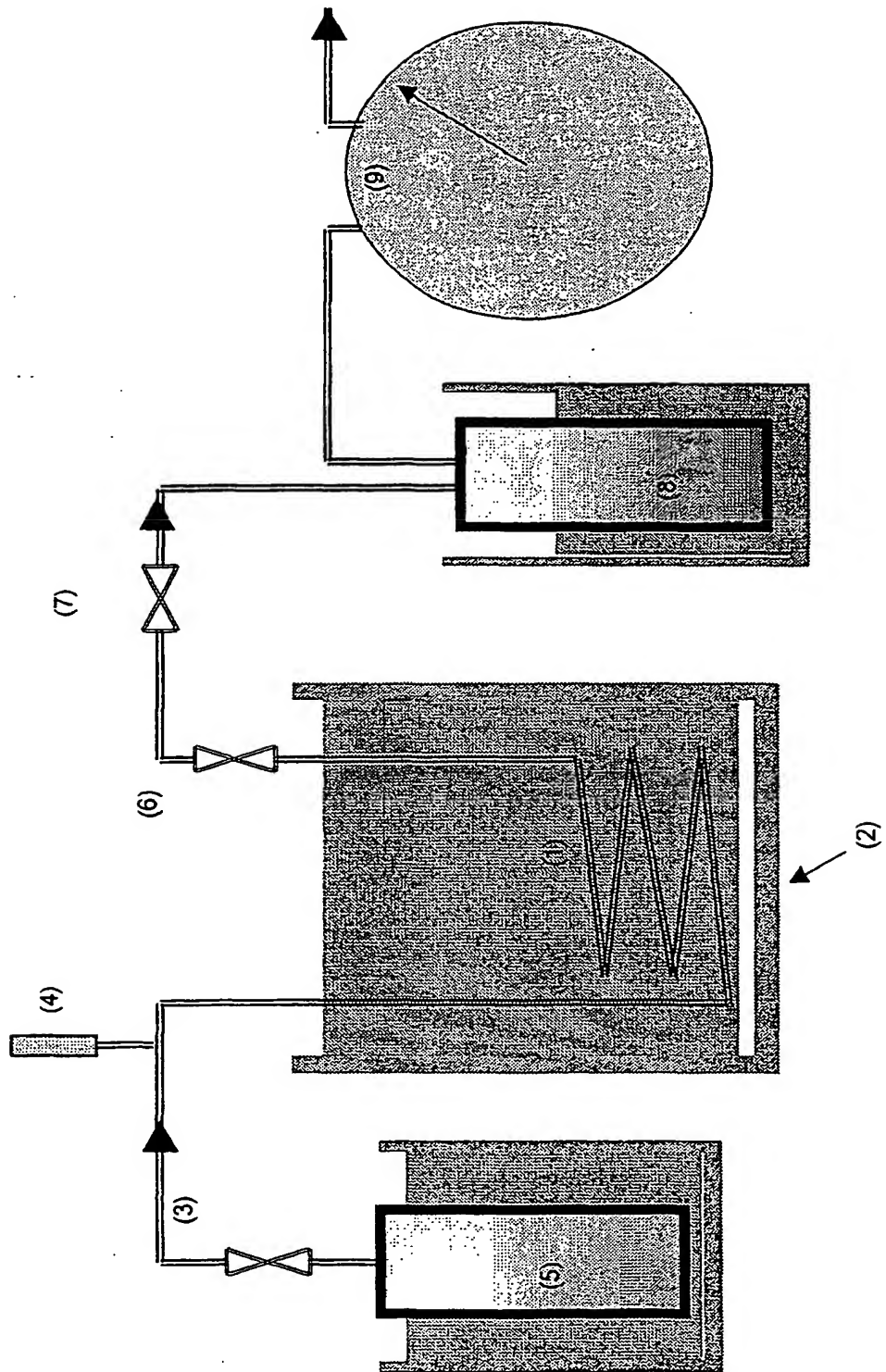
5. Utilisation d'une composition telle que définie dans l'une des revendications 1 à 4 comme fluide frigorigène dans un système de transfert de chaleur adapté au R-22 et comprenant comme lubrifiant une huile minérale ou une huile alkylbenzène.

6. Système de transfert de chaleur adapté au R-22 et comprenant comme fluide frigorigène une composition telle que définie dans l'une des revendications 1 à 4.

7. Système de transfert de chaleur selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** le lubrifiant est une huile minérale ou une huile alkylbenzène.

8. Système de conditionnement d'air selon l'une des revendications 6 ou 7.

Figure 1





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 01 40 2112

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
D, A	EP 0 638 623 A (AUSIMONT SPA) 15 février 1995 (1995-02-15) * page 2, ligne 1 - page 3, ligne 22 * * exemple 8 *	1-8	C09K5/04
A	WO 94 26835 A (ENGELS BERNARDINA C M) 24 novembre 1994 (1994-11-24) * le document en entier *	1,5-7	
A	US 5 516 446 A (YOKOZEKI AKIMICHI ET AL) 14 mai 1996 (1996-05-14) * revendications 1-4; tableau III *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			C09K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
LA HAYE		14 novembre 2001	Puetz, C
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
<p>X particulièrement pertinent à lui seul</p> <p>✓ particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie</p> <p>A arrière-plan technologique</p> <p>I divulgation non-écrite</p> <p>P document intercalaire</p> <p>T théorie ou principe à la base de l'invention</p> <p>E document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date</p> <p>D cité dans la demande</p> <p>L cité pour d'autres raisons</p> <p>K membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 01 40 2112

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets

14-11-2001

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0638623	A	15-02-1995	IT	MI931829 A1	13-02-1995
			AT	174374 T	15-12-1998
			DE	69415099 D1	21-01-1999
			DE	69415099 T2	29-04-1999
			EP	0638623 A1	15-02-1995
WO 9426835	A	24-11-1994	NL	9300834 A	01-12-1994
			AU	6858394 A	12-12-1994
			WO	9426835 A1	24-11-1994
US 5516446	A	14-05-1996	US	5284596 A	08-02-1994
			CA	2077910 A1	13-09-1991
			EP	0519948 A1	30-12-1992
			EP	0882761 A2	09-12-1998
			JP	3040465 B2	15-05-2000
			JP	5504952 T	29-07-1993
			WO	9113968 A1	19-09-1991
			US	5409962 A	25-04-1995

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No. 12/82